

Bibliographic Information

Preparation of pyrazolecarboxyanilide derivatives as agrochemical fungicides. Yoshikawa, Yukihiro; Tomitani, Kanji; Katsuta, Hiroshi; Kawashima, Hideo; Yanase, Yuji; Kishi, Atsuo; Inami, Shunichi. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1997), 9 pp. CODEN: JKXXAF JP 09132567 A2 19970520 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 95-290158 19951108. CAN 127:5086 AN 1997:356557 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

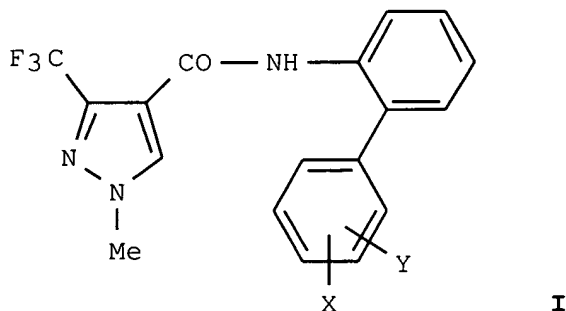
| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|-------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| JP 09132567 | A2 | 19970520 | JP 1995-290158 | 19951108 |

Priority Application

| | |
|----------------|----------|
| JP 1995-290158 | 19951108 |
|----------------|----------|

Abstract

The title compds. (I; X = halo; Y = 3- or 4-CF₃) are prepd. as agrochem. fungicides. Thus, 2-(4-chloro-3-trifluoromethylphenyl)aniline (prepn. given) was reacted with 3-trifluoromethyl-1-methylpyrazole-4-carboxylic chloride in the presence of pyridine to give 56% I (X = 4-Cl, Y = 3-CF₃) (II). II at 200 ppm showed 100% fungicidal effect for *Puccinia recondita*, *Erysiphe graminis*, and *Botrytis cinerea*.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-132567

(43) 公開日 平成9年(1997)5月20日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 7 D 231/14 | | | C 0 7 D 231/14 | |
| A 0 1 N 43/56 | | | A 0 1 N 43/56 | C |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-290158

(22) 出願日 平成7年(1995)11月8日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 吉川 幸宏

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 富谷 完治

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 勝田 裕之

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

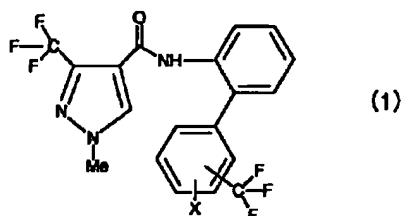
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピラゾールカルボン酸アニリド誘導体およびこれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

(57) 【要約】

【課題】 優れた殺菌効果を示すと共に、作物に対しても安全な農園芸用殺菌剤を提供する。

【解決手段】 一般式(1)

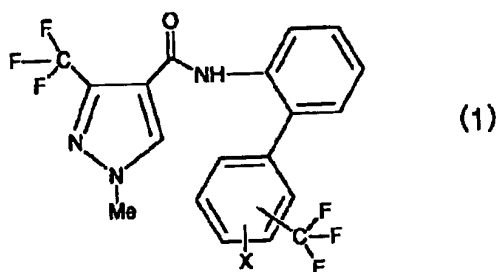


(式中、トリフルオロメチル基の位置は3位または4位であり、Xは水素原子またはハロゲン原子を表す) で表されるピラゾールカルボン酸アニリド誘導体、およびそれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)

【化1】



(式中、トリフルオロメチル基の位置は3位または4位であり、Xは水素原子またはハロゲン原子を表す)で表されるピラゾールカルボン酸アニリド誘導体。

【請求項2】 請求項1に記載の化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

【請求項3】 請求項1に記載の化合物を植物病原菌類またはその生息場所に施用することを特徴とする植物病害の防除方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なピラゾールカルボン酸アニリド誘導体およびこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関する。

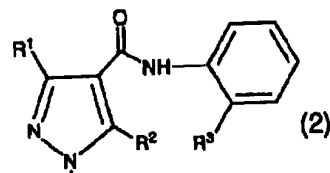
【0002】

【従来の技術】従来からピラゾールカルボン酸アニリドが殺菌活性を示すことが知られている。例えば、Aust. J. Chem., 36, 135~147 (1983) および特開昭52-87168号公報には、ピラゾールカルボン酸アニリド類がRhizoctonia菌に対して活性を有することが記載されており、特開平4-316559号公報には、ピラゾールカルボン酸アニリド類が麦類の眼紋病に対して活性を有することが知られている。

【0003】また最近になって、ある種のヘテロ環カルボン酸アニリド類がBotrytis菌に効果を有することが記載されており、その中にピラゾールカルボン酸アニリド類も含まれる。例えば、特開平5-221994号公報には、種々のヘテロ環カルボン酸アニリド類がBotrytis菌に効果を有することが記載されており、その中に下記一般式(2)(化2)に示したピラゾールカルボン酸アニリド誘導体も含まれている。

【0004】

【化2】



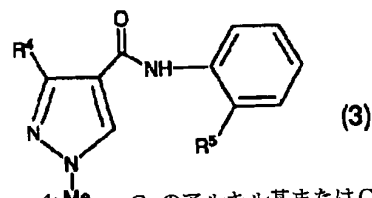
(式中、R¹はメチル基またはトリフルオロメチル基を、R²はメチル基または塩素原子を意味し、R³が場合によりハロゲンで置換されていてもよいC₂~C₁₂アルキル、場合によりハロゲンで置換されていてもよいC₃~C₁₂アルケニル、C₃~C₆アルキニル、場合によりハロゲンで置換されていてもよいC₂~C₁₂アルコキシ、場合によりハロゲンで置換されていてもよいC₃~C₁₂アルケニルオキシ、C₃~C₁₂アルキニルオキシ、場合によりC₁~C₄アルキルで置換されていてもよいC³~C₆シクロアルキル、場合によりC₁~C₄アルキルで置換されていてもよいC₄~C₆シクロアルケニル、場合によりC₁~C₄アルキルで置換されていてもよいC₅~C₆シクロアルキルオキシ、場合によりC₁~C₄アルキルで置換されていてもよいC₅~C₆シクロアルケニルオキシ、場合によりC₁~C₄アルキル、C₁~C₄アルコキシ、C₁~C₄アルキルチオ、ハロゲンで置換されていてもよいフェニルをそれぞれ意味する)

しかしながら、本発明のピラゾール環の5位はメチル基または塩素原子であり、水素原子は含まれていない。本発明者らは実施例の開示された化合物について殺菌活性を試験したが、防除効果はほとんどなく、実用的なものではなかった。

【0005】また、特開平6-199803号公報にもヘテロ環カルボン酸アニリド類がBotrytis菌に効果を有することが記載されており、その中に下記一般式(3)(化3)に示したピラゾールカルボン酸アニリド誘導体も含まれている。

【0006】

【化3】



(式中、R⁴はC₁~C₄のアルキル基またはC₁~C₄のハロアルキル基を、R⁵は部分的もしくは完全にハロゲン化されていてもよいC₃~C₁₂のアルキル基、C₂~C₁₂のアルコキシ基、C₃~C₁₂のアルケニル基、C₃~C₁₂のアルケニルオキシ基、C₃~C₆のアルキニル基、C₃~C₆のアルキニルオキシ基を、1~3個のC₁~C₄のアルキル基を持っていてもよいC₃~C₇のシクロアルキル基、C₄~C₇のシクロアルケニル基、C₃~C₇のシクロアルキルオキシ基、C₄~C₇のシクロアルケニルオキシ

シ基、1～5個のハロゲンおよび/あるいは1～3個のC₁～C₄のアルキル、C₁～C₄のハロアルキル基、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のハロアルコキシ基、C₁～C₄のアルキルチオ基、C₁～C₄のハロアルキルチオ基を持っていてもよいフェニル基をそれぞれ意味する)

このように、本公報は極めて広範囲の化合物を請求しているが、該公報の実施例化合物は限られている。例えば、前記一般式(3)で示された化合物に関して、R⁵が置換フェニル基の場合に、該公報の実施例および表に具体的に開示されたフェニル基の置換基は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基のみであり、トリフルオロメチル基などのハロアルキル基を含むものは示されていない。また、本発明者らは上記公報の実施例に開示された化合物について殺菌活性を試験したが、防除効果はほとんどなく、実用的なものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような従来技術より判断して、本発明の課題は、優れた殺菌効果を示すと共に、作物に対しても安全な農園芸用殺菌剤を提供することである。

【0008】

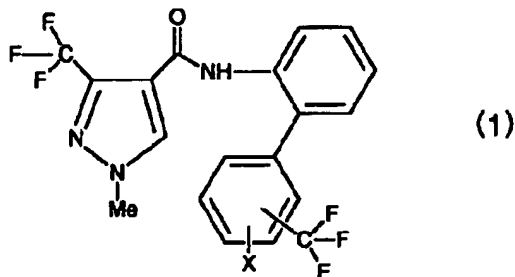
【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するため、ピラゾールカルボン酸アニリド誘導体について更に研究を進めた。その結果、アニリン部がトリフルオロメチル基を有するビフェニルアミンである新規なピラゾールカルボン酸アニリド誘導体が、前述の特開平5-221994号公報および特開平6-199803号公報に記載された内容からは全く予測することの出来ない新しい殺菌効果を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0009】

【発明の実施の形態】即ち、本発明は、一般式(1)(化4)

【0010】

【化4】



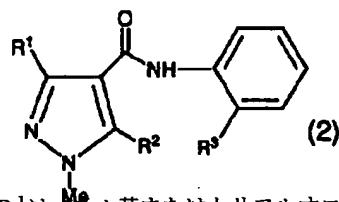
(式中、トリフルオロメチル基の位置は3位または4位であり、Xは水素原子またはハロゲン原子を表す)で表されるピラゾールカルボン酸アニリド誘導体およびこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関する。

【0011】本発明化合物はアニリン部がトリフルオロ

メチル基を有するビフェニルアミンであるところに特徴がある。一方、特開平5-221994号公報には、下記一般式(2)(化5)に示されたピラゾールカルボン酸アニリド誘導体がBotrytis菌に効果を有することが記載されている。

【0012】

【化5】



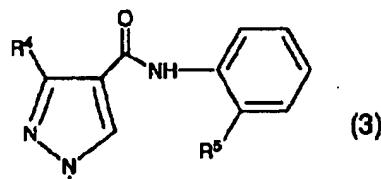
(式中、R¹はメチル基またはトリフルオロメチル基を、R²はメチル基または塩素原子を意味し、R³が場合によりハロゲンで置換されていてもよいC₂～C₁₂アルキル、場合によりハロゲンで置換されていてもよいC₃～C₁₂アルケニル、C₃～C₆アルキニル、場合によりハロゲンで置換されていてもよいC₂～C₁₂アルコキシ、場合によりハロゲンで置換されていてもよいC₃～C₁₂アルケニルオキシ、C₃～C₁₂アルキニルオキシ、場合によりC₁～C₄アルキルで置換されていてもよいC³～C₆シクロアルキル、場合によりC₁～C₄アルキルで置換されていてもよいC₄～C₆シクロアルケニル、場合によりC₁～C₄アルキルで置換されていてもよいC₅～C₆シクロアルキルオキシ、場合によりC₁～C₄アルキルで置換されていてもよいC₅～C₆シクロアルケニルオキシ、場合によりC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₁～C₄アルキルチオ、ハロゲンで置換されていてもよいフェニルをそれぞれ意味する)

しかしながら、本発明のピラゾール環の5位はメチル基または塩素原子であり、水素原子は含まれていない。本発明者らは実施例の開示された化合物について殺菌活性を試験したが、防除効果はほとんどなく、実用的なものではなかった。

【0013】また、特開平6-199,803号公報にもヘテロ環カルボン酸アニリド類がBotrytis菌に効果を有することが記載されており、その中に下記一般式(3)(化6)に示したピラゾールカルボン酸アニリド誘導体も含まれている。

【0014】

【化6】



(式中、R⁴はC₁～C₄のアルキル基またはC₁～C₄のハロアルキル基を、R⁵は部分的もしくは完全にハロゲ

ン化されていてもよい $C_3 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_3 \sim C_{12}$ のアルケニル基、 $C_3 \sim C_{12}$ のアルケニルオキシ基、 $C_3 \sim C_6$ のアルキニル基、 $C_3 \sim C_6$ のアルキニルオキシ基を、1～3個の $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を持ってもよい $C_3 \sim C_7$ のシクロアルキル基、 $C_4 \sim C_7$ のシクロアルケニル基、 $C_3 \sim C_7$ のシクロアルキルオキシ基、 $C_4 \sim C_7$ のシクロアルケニルオキシ基、1～5個のハロゲンおよび/あるいは1～3個の $C_1 \sim C_4$ のアルキル、 $C_1 \sim C_4$ のハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ のハロアルキルチオ基を持ってもよいフェニル基をそれぞれ意味する)

即ち、特開平6-199803号公報は上位概念として本発明の化合物を含有する。しかしながら、本公報は極めて広い範囲の化合物を請求しているが、該公報の実施例化合物は限られている。例えば、前記一般式(3)で示された化合物に関して、 R^5 が置換フェニル基の場合に、該公報の実施例および表に具体的に開示されたフェニル基の置換基は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、

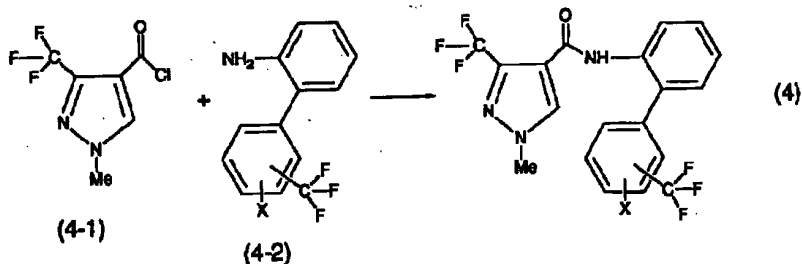
メトキシ基のみであり、トリフルオロメチル基などのハロアルキル基を含むものは示されていない。本発明者らは、上記公報の実施例に開示された化合物さらには表中の化合物についても殺菌活性を試験したが、防除効果はほとんどなく、実用的なものではなかった。

【0015】従って、本発明化合物は、アニリン部がトリフルオロメチル基を有するピフェニルアミンであるところに特徴がある。これらの特定の基を導入した意義は大きく、本発明の化合物は前記先行技術、特開平5-221994および特開平6-199803号公報に記載された化合物がほとんど防除効果を示さない植物病害に対して全く予測出来ないような優れた防除効果を示すことがわかった。

【0016】本発明の一般式(1)で表されるピラゾールカルボン酸アニリド誘導体は新規化合物であり、以下の反応式(4)(化7)に示した方法により製造される。

【0017】

【化7】



(式中、トリフルオロメチル基の位置は3位または4位であり、Xは水素原子またはハロゲン原子を表す)

即ち、(4-1)のピラゾールカルボン酸クロライドと一般式(4-2)で表されるアニリン類を、溶融状態または溶媒中で反応させることにより製造できる。

【0018】本発明の一般式(4-2)で表されるアニリン誘導体としては、2-(4-クロロ-3-トリフルオロフェニル)アニリン、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)アニリン、2-(3-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)アニリンなどが挙げられる。

【0019】本反応に使用される溶媒としては反応に不活性なものであればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性溶媒等が挙げられる。

【0020】本反応はまた塩基の存在下に行ってもよく、塩基として例えば、トリエチルアミン、ピリジン、

N、N-ジメチルアニリン等の有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。反応温度は0～150℃である。

【0021】本発明はまた一般式(1)で表される化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤である。

【0022】本発明に係わる一般式(1)で表される化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合は、処理する植物に対して原体をそのまま使用してもよいが、一般には不活性な液体担体または固体担体と混合し、通常用いられる製剤形態である粉剤、水和剤、フロワブル剤、乳剤、粒剤およびその他の一般に慣用される形態の製剤として使用される。更に製剤上必要ならば補助剤を添加することもできる。

【0023】ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される合成または天然の無機または有機物質を意味する。担体としては、通常農園芸用薬剤に使用されるものであるならば固体または液体のいずれでも使用でき、特定のものに限定されるものではない。

【0024】例えば、固体担体としては、モンモリロナイト、カオリナイト等の粘土類、珪藻土、白土、タルク、パーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫安等の無機物質、大豆粉、鋸屑、小麦粉等の植物性有機物質および尿素等が挙げられる。

【0025】液体担体としては、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素類、クロシン、鉱油などのパラフィン系炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよび水等が挙げられる。

【0026】更に本発明化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組み合わせて次の様な補助剤を使用することも出来る。補助剤としては、通常農園芸用薬剤に使用される界面活性剤、結合剤（例えば、リグニンスルホン酸、アルギン酸、ポリビニルアルコール、アラビアゴム、CMCナトリウム等）、安定剤（例えば、酸化防止用にフェノール系化合物、チオール系化合物または高級脂肪酸エステル等を用いたり、pH調整剤として燐酸塩を用いたり、時に光安定剤も用いる）等を必要に応じて単独または組み合わせて使用できる。更に場合によっては防菌防霉のために工業用殺菌剤、防菌防霉剤などを添加することも出来る。

【0027】補助剤について更に詳しく述べる。乳化、分散、拡張、湿润、結合、安定化等の目的ではリグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルチオエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマー等の非イオン性界面活性剤、ステアリン酸カルシウム、ワックス等の潤滑剤、イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等が挙げられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0028】本発明に係わる農園芸用殺菌剤における一般式(1)で表される化合物の含有量は、製剤形態によっても異なるが、通常粉剤では0.05~20重量%、水和剤では0.1~80重量%、粒剤では0.05~30重量%、乳剤で

は1~50重量%、フロワブル製剤では1~50重量%、ドライフロワブル製剤では1~80重量%であり、好ましくは、粉剤では0.5~5重量%、水和剤では5~80重量%、粒剤では0.5~8重量%、乳剤では5~20重量%、フロワブル製剤では5~30重量%およびドライフロワブル製剤では5~50重量%である。補助剤の含有量は0~80重量%であり、担体の含有量は、100重量%から有効成分化合物および補助剤の含有量を差し引いた量である。

【0029】本発明の農園芸用薬剤の施用方法としては種子消毒、茎葉散布等が挙げられるが、通常当業者が利用する様な施用方法にても十分な効力を発揮する。施用量および施用濃度は対象作物、対象病害、病害の発生程度、化合物の剤型、施用方法および各種環境条件等によって変動するが、散布する場合には有効成分量としてヘクタール当たり50~1,000gが適当であり、望ましくはヘクタール当たり100~500gである。また水和剤、フロワブル剤または乳剤を水で希釈して散布する場合、その希釈倍率は200~20,000倍が適当であり、望しくは1,000~5,000倍である。

【0030】本発明の農園芸用殺菌剤は他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤および植物成長調節剤等の農薬、土壌改良剤または肥効物質との混合使用は勿論のこと、これらとの混合製剤も可能である。殺菌剤としては例えば、トリアジメホン、ヘキサコナゾール、プロクロラズ、トリフルミゾール等のアゾール系殺菌剤、メタラキシル、オキサディキシル等のアシルアラニン系殺菌剤、チオファネートメチル、ベノミル等のベンズイミダゾール系殺菌剤、マンゼブ等のジチオカーバメート系殺菌剤およびテトラクロロイソフタロニトリル、硫黄等が挙げられ、殺虫剤としては例えば、フェントロチオン、ダイアジノン、ピリダフェンチオン、クロルピリホス、マラソン、フェントエート、ジメトエート、メチルチオメトン、プロチオホス、DDVP、アセフェート、サリチオン、EPN等リン系殺虫剤、NAC、MTMC、BPMC、ピリミカブ、カルボスルファン、メソミル等のカーバメート系殺虫剤およびエトフェンブロックス、ペルメトリン、フェンバレレート等のピレスロイド系殺虫剤等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0031】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明化合物の製造法を具体的に説明する。

【0032】実施例1. N-(4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル)-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アニリド [化合物番号1] の製造法

(1-1) : 4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニルほう酸の製造

マグネシウム 0.85gに、窒素気流下で、1M-ボランのTHF溶液 117ml、4-クロロ-3-トリフルオロメチル-1-プロモベンゼン 7.5gを順次

加え、超音波を一時間照射した。氷水に排出後、5%塩酸により酸性にし、ジエチルエーテルで抽出後、飽和食塩水により洗浄した。無水硫酸ナトリウムにより乾燥後、溶媒を減圧留去し、目的物をオイルとして得た。

5. 0 g (定量的)。

【0033】(1-2) : 2-ニトロ- (4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル) ベンゼンの製造
トルエン 50 ml 中に2-ブロモニトロベンゼン 1. 0 g、4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニルほう酸 1. 66 g、2M-炭酸カリウム水溶液 5 ml、エタノール 2 ml を加え、窒素気流下で30分攪拌後、Pd (PPh₃)₄ 0. 28 g を加え、3時間加熱還流した。二層分離後、水洗、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を黄色結晶として得た。1. 26 g (収率85%)。
¹H-NMR (CDCl₃, δ 値) : 7. 40~7. 71 (6H, m), 7. 98 (1H, d, J=7. 3)。

【0034】(1-3) : 2- (4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル) アニリンの製造
2-ニトロ- (4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル) ベンゼン 1. 48 g、濃塩酸 5 ml をメタノール 20 ml に加えた後、鉄粉 1. 37 g を少量ずつ加え、60℃で2時間加熱した。水 50 ml に排出し、炭酸水素ナトリウムで中和した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、目的物をオイルとして得た。0. 71 g (収率57%)。
¹H-NMR (CDCl₃, δ 値) : 3. 68 (2H, bs), 6. 77 (1H, dd, J=8. 1, 1. 5), 6. 88 (1H, dd, J=8. 1, 1. 5), 7. 07 (1H, dd, J=8. 1, 1. 5), 7. 19 (1H, dd, J=8. 1, 1. 5), 7. 54~7. 62 (2H, m), 7. 80 (1H, s)

【0035】(1-4) : N- (4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル) -1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アニリドの製造
2- (4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル) アニリン 0. 7 g を溶解させたピリジン 10 ml に、3-トリフルオロメチル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸クロライド 0. 55 g を加え、一時間室温で攪拌した。5%塩酸水溶液に排出し、酢酸エチルで抽出した後、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で順次洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、ヘキサンにより結晶化させて、目的物を無色結晶として得た。0. 65 g (収率56%)。
m. p : 130. 9~132. 6℃

¹H-NMR (CDCl₃, δ 値) : 3. 95 (3H, s), 7. 24~7. 31 (2H, m), 7. 43~7. 50 (3H, m), 7. 58 (1H, d, J=8. 1), 7. 71 (1H, d, J=2. 2), 7. 90 (1H, s), 8. 18 (1H, d, J=8. 1)

【0036】実施例2 N- (4-トリフルオロメチルフェニル) -1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アニリド [化合物番号2] の製造法

(2-1) : 2-ニトロ- (4-トリフルオロメチルフェニル) ベンゼンの製造
実施例1において4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニルほう酸の代わりに4-トリフルオロメチルフェニルほう酸を使用した以外は全く同様の方法で合成した。収率95%、オイル。
¹H-NMR (CDCl₃, δ 値) : 7. 30~7. 35 (1H, m), 7. 42~7. 47 (2H, m), 7. 55 (1H, dt, J=8. 1, 1. 5), 7. 64~7. 73 (3H, m), 7. 94 (1H, d, J=8. 1)。

【0037】(2-2) : 2- (4-トリフルオロメチルフェニル) アニリンの製造
実施例1において2-ニトロ- (4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル) ベンゼンの代わりに2-ニトロ- (4-トリフルオロメチルフェニル) ベンゼンを使用した以外は全く同様の方法で合成した。収率72%、オイル。

【0038】(2-3) : N- (4-トリフルオロメチルフェニル) -1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アニリドの製造
2- (4-トリフルオロメチルフェニル) アニリン 0. 4 g を溶解させたピリジン 10 ml に、3-トリフルオロメチル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸クロライド 0. 53 g を加え、一時間室温で攪拌した。5%塩酸水溶液に排出し、酢酸エチルで抽出した後、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で順次洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、ヘキサンにより結晶化させて、目的物を無色結晶として得た。収率94%。
m. p : 156~158℃
¹H-NMR (CDCl₃, δ 値) : 3. 94 (3H, s), 7. 42~7. 55 (5H, m), 7. 70 (2H, d, J=8. 1), 7. 88 (1H, s), 8. 26 (2H, d, J=8. 1)

【0039】次に本発明に係わる農園芸用殺菌剤の製剤例を示す。

製剤例1. 粉剤

実施例1記載の化合物番号1の化合物3部、ケイソウ土20部、白土30部およびタルク47部を均一に粉碎混合して粉剤100部を得た。

【0040】製剤例2. 水和剤

実施例2記載の化合物番号2の化合物30部、ケイソウ土47部、白土20部、リグニンスルホン酸ナトリウム1部およびアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部を均一に粉碎混合して水和剤100部を得た。

【0041】製剤例3. 乳剤

化合物番号1の化合物10部、シクロヘキサン10部、キシレン60部およびソルボール (東邦化学製界面活性剤) 20部を均一に溶解混合し、乳剤100部を得た。

【0042】製剤例4. 水和剤

化合物番号1の化合物50部、タルク40部、ラウリリン酸ナトリウム5部およびアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム5部を混合し、水和剤100部を得た。

【0043】製剤例5. 水和剤

化合物番号1の化合物50部、リグニンスルホン酸ナトリウム10部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム5部、ホワイトカーボン10部およびケイソウ土25部を混合粉碎し、水和剤100部を得た。

【0044】製剤例6. フロワブル剤

化合物番号1の化合物40部、カルボキシメチルセルロース3部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩1部および水54部をサンドグライNDERで湿式粉碎し、フロワブル剤100部を得た。

【0045】次に本発明化合物の農園芸用殺菌剤としての効力を試験例によって説明する。尚、試験例においては、以下の化合物を対照剤として用いた。

対照化合物1. プロシミドン、商品名：スミレックス、化学名：N-(3,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシイミド
対照化合物2. 特開平6-199803号公報に記載の化合物(No. 41)

化学名：N-(2-トリル)-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アニリド

発病度 0：発病なし
1：病斑の面積が5%以下
2：病斑の面積が5～25%
3：病斑の面積が25～50%
4：病斑の面積が50%以上
(各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。)

防除価(%) = (1 - 処理区の発病度 / 無処理区の発病度) × 100

【0047】

対照化合物3. 特開平5-221994号公報に記載の化合物(No. 5. 10)

化学名：N-(2-フェニル)-5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アニリド

対照化合物4. トリアジメホン、商品名：パイレトン、化学名：1-(4-クロロフェノキシ)-3,3-ジメチル-1-(1,2,4-トリアゾール-1-イル)-2-ブタノン

【0046】試験例1 インゲン灰色かび病防除試験(1)

温室内で直径7.5cmのプラスチックポットに子葉の展開まで2本ずつ生育させたインゲン(品種：つるなしトッパクロープ)に、製剤例5に準じて調製した水和剤を所定濃度に希釈して、4ポット当たり50mlずつ散布した。葉液が乾いた後PDA培地上で培養した灰色かび菌(MBC耐性、RS菌)から調製した分生孢子懸濁液(1×10⁵個/ml)を子葉上に噴霧接種し、20～23℃、湿度95%以上の温室に7日間保った。接種7日後、インゲン1葉あたりに灰色かび病の病斑が占める面積を調査し、次の指標に従って発病度を判定し、各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。得られた発病度をもとに下記の式に従って防除価を算出した。結果を第1表(表1)に示す。

【表1】

第1表

| 実施例番号 | 有効成分濃度 (ppm) | 防除価 (%) |
|--------|--------------|---------|
| 1 | 200 | 100 |
| 2 | 200 | 100 |
| 対照化合物1 | 200 | 100 |
| 対照化合物2 | 200 | 0 |
| 対照化合物3 | 200 | 0 |

【0048】試験例2 インゲン灰色かび病防除試験(2)

温室内で直径7.5cmのプラスチックポットに子葉の

展開まで2本ずつ生育させたインゲン(品種：つるなしトッパクロープ)に、製剤例5に準じて調製した水和剤を所定濃度に希釈して、4ポット当たり50mlずつ散

布した。薬液が乾いた後PDA培地上で培養した灰色かび菌（MBC耐性・ジカルボキシイミド系薬剤耐性、RR菌）から調製した分生孢子懸濁液（ 1×10^5 個/ml）を子葉上に噴霧接種し、20～23℃、湿度95%以上の温室に7日間保った。接種7日後、試験例1と同

様に発病度を判定し、防除価を算出した。結果を第2表（表2）に示す。

【0049】

【表2】

第2表

| 実施例番号 | 有効成分濃度 (ppm) | 防除価 (%) |
|--------|--------------|---------|
| 1 | 200 | 100 |
| 2 | 200 | 100 |
| 対照化合物1 | 200 | 0 |
| 対照化合物2 | 200 | 0 |
| 対照化合物3 | 200 | 0 |

【0050】試験例3 キュウリうどんこ病防除試験
温室内で直径7.5cmのプラスチックポットに1.5葉期まで2本ずつ生育させたキュウリ（品種：相模半白）に、製剤例5に準じて調製した水和剤を所定濃度に希釈して、3ポット当たり50mlずつ散布した。薬液が乾いた後、少量の展着剤を加えた水にキュウリうどん

こ病分生孢子を懸濁して調製した分生孢子懸濁液（ 1×10^6 個/ml）を噴霧接種し温室に7日間保った。接種7日後、試験例1と同様に発病度を判定し、防除価を算出した。結果を第3表（表3）に示す。

【0051】

【表3】

第3表

| 実施例番号 | 有効成分濃度 (ppm) | 防除価 (%) |
|--------|--------------|---------|
| 1 | 200 | 100 |
| 2 | 200 | 100 |
| 対照化合物4 | 200 | 100 |
| 対照化合物2 | 200 | 0 |
| 対照化合物3 | 200 | 0 |

【0052】試験例4 コムギ赤さび病防除試験

温室内で直径6cmのプラスチックポットに1.5葉期まで15～20本ずつ生育させたコムギ（品種：農林64号）に、製剤例5に準じて調製した水和剤を所定濃度に希釈して、3ポット当たり50mlずつ散布した。薬液が乾いた後、コムギ赤さび病の夏胞子を散布し加湿状

態に2日間置いた後18℃の部屋に移した。接種10日後、試験例1と同様に発病度を判定し、防除価を算出した。結果を第4表（表4）に示す。

【0053】

【表4】

第4表

| 実施例番号 | 有効成分濃度 (ppm) | 防除価 (%) |
|-------|--------------|---------|
| 1 | 200 | 100 |
| 2 | 200 | 100 |
| 対照薬剤4 | 200 | 87 |
| 対照薬剤2 | 200 | 0 |
| 対照薬剤3 | 200 | 0 |

試験例1から4の結果は、一般式(1)で表される本発明化合物が対照化合物に比べてキュウリ灰色かび病、キュウリうどんこ病および小麦赤さび病に対して優れた防除効果を示すことを示している。このような結果は前記先行技術、特開平5-221994号公報および特開平6-199803号公報の内容からは全く予想できないものである。

【0054】

【発明の効果】 本発明の一般式(1)で表される化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤は、キュウリ、トマト、イチゴ、ブドウなど各種作物の灰色かび病、キュウリうどんこ病、麦類のうどんこ病、イチゴうどんこ病、ブドウうどんこ病、リンゴうどんこ病、小麦赤さび病などに対し優れた防除効果を示し、農園芸用殺菌剤として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 川島 秀雄
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 柳瀬 勇次
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 貴志 淳郎
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 稲見 俊一
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)